

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. Oktober 2005 (20.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/097047 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A61K 7/06**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001442

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. Januar 2005 (12.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 013 798.6 20. März 2004 (20.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **WELLA AKTIENGESellschaft** [DE/DE];  
RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KRIPP, Thomas**  
[DE/DE]; Scheffelstrasse 19, 64407 Fränkisch-Crumbach  
(DE). **GRASSER, Beate** [DE/DE]; Eppsteiner Strasse 2,  
65795 Hattersheim (DE). **SALLWEY, Anette** [DE/DE];  
Eiffelstrasse 13, 63303 Dreieich (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

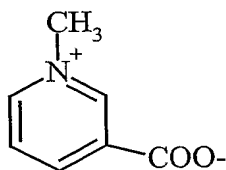
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

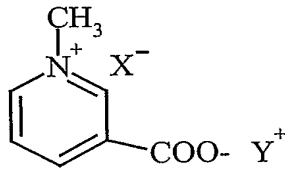
(54) Title: USE OF AGENTS FOR THE COSMETIC TREATMENT OF MATERIAL CONTAINING KERATIN

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON MITTELN ZUR KOSMETISCHEN BEHANDLUNG VON KERATIN ENTHALTEN-  
DEN MATERIAL



(I)

oder



(II)

(57) Abstract: The invention relates to the use of a  
compound according to formulae (I) or (II), or the salts  
thereof, in an agent for repairing, reinforcing and re-  
structuring material containing keratin and for protect-  
ing said material from mechanical and chemical dam-  
age thereto.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegen-  
den Erfindung ist die Verwendung einer Verbindung  
gemäß den Formeln (I), (II) oder einschließlich seiner

Salze, in einem Mittel zur Reparatur, Stärkung, Restrukturierung und zum Schutz vor mechanischen und chemischen Schädigungen  
von Keratin enthaltendem Material.

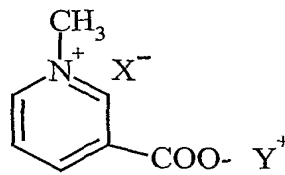
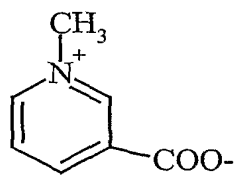


WO 2005/097047 A1

## Beschreibung

**Verwendung von Mitteln zur  
kosmetischen Behandlung von Keratin enthaltenden Material.**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines Mittels enthaltend eine Verbindung gemäß Formeln (I) und/oder (II)



zur Reparatur, Stärkung, Restrukturierung und zum Schutz vor mechanischen und chemischen Schädigungen von Keratin enthaltenden Material, insbesondere von Keratin enthaltenden Hautanhangsgebilden, vorzugsweise keratinischen Fasern wie menschlichen Haaren.

Die Schädigung von Keratin enthaltenden Material, insbesondere keratinischen Fasern, durch Umwelteinflüsse (beispielsweise energiereiche Strahlungen), den physiologischen Status (beispielsweise Alter oder Gesundheit der betreffenden Individuen) oder mechanische und chemische Einwirkungen sind bekannt. Die Folgen sind nachteilige mechanische Eigenschaften der betroffenen Materialien. Derartige Schädigungen der inneren Struktur von keratinischen Fasern zeigen sich zum Beispiel durch Verlust an Härte, Stärke, Bruchfestigkeit, Reißfestigkeit oder Bündelzugfestigkeit.

Menschliche Haare sind üblicherweise einer Vielzahl schädigender Einflüsse ausgesetzt wie Sonnenlicht, Hitze, Chlorwasser, Meerwasser, mechanischer Belastung durch Kämmen, Bürsten, Toupieren, Frottieren, Waschen sowie gegebenenfalls durch Dauerwellbehandlungen und Anwendung kosmetischer Mittel zum Bleichen oder Färben. Während mechanische Belastungen dabei vorwiegend die Kutikula schädigen, greifen Hitze, Strahlung, alkalische, reduktive

und oxidative Behandlungen dagegen direkt in die chemische Struktur des Haares ein und schädigen je nach Disposition, Art des Einflusses, Konzentration und Einwirkzeit die Haare unterschiedlich stark. Als besonders fatal zeigt sich dabei, dass Haare mit steigendem Grad der Vorschädigung auf jeden weiteren strapazierenden Einfluss um so empfindlicher reagieren. So wird beispielsweise eine Dauerwellbehandlung bei korrekter Anwendung gut vom ungeschädigten Haar vertragen; ist das Haar jedoch durch wiederholtes Bleichen stark vorgeschädigt, kann es vorkommen, dass die Dauerwellbehandlung zu einer deutlich sichtbaren Schädigung bis hin zum Abbrechen einzelner Haare führt.

10

Besonders an Keratinfasern, insbesondere an menschlichen Haaren, machen sich solche Einflüsse insbesondere durch verminderte Reißkraft und schlechte Kämmbarkeit bemerkbar. Hervorgerufen werden sie durch Alterungsprozesse, die vor allem physiologisch bedingt sind oder durch physikalische (Bewitterung), mechanische (Kämmen, Bürsten) und chemische (Färben, Verformen) Einflüsse induziert werden. Bei längeren Haaren machen sich diese Einflüsse insbesondere in den Haarspitzen bemerkbar. Zu den chemischen Einflüssen gehören vor allem das Bleichen, oxidatives Färben und Dauerwellen der Haare, wobei aggressive Oxidations- bzw. Reduktionsmittel zudem bevorzugt in stark alkalischem Milieu angewendet werden und dort ihre volle Wirkung zeigen. Aber auch andere chemische Einflüsse entfalten schädigende Wirkungen auf Keratin enthaltendes Material, beispielsweise mit Chlor oder Salzen angereichertes Wasser.

20

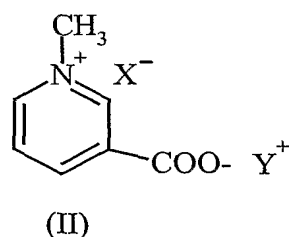
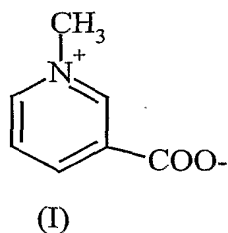
Es ist weder möglich noch wünschenswert, insbesondere die Haare konsequent vor den genannten Einflüssen zu schützen. Nach dem heutigen Stand der Technik ist zudem keine Methode der Haarumformung oder Farbänderung bekannt, die ihre Wirkung entfaltet ohne ein gewisses Maß an Schädigung am Ort der Behandlung zu hinterlassen. Da Haare nach ihrer Entstehung keinen biologischen Regenerationsprozessen unterworfen sind, unterliegen sie ausschließlich den äußeren Einflüssen. Es wäre daher auch wünschenswert, eine effektive Möglichkeit zu haben, die unerwünschten Begleiterscheinungen gewisser haarkosmetischer Behandlungen zu unterdrücken, jedoch unter uneingeschränkter Beibehaltung der Produktleistung.

30

Handelsübliche Spülungen und Kuren enthalten als Aktivsubstanzen hauptsächlich kationische Tenside bzw. Polymere, Wachse und/oder Öle. Je geschädigter das Haar ist, desto mehr anionische Gruppen finden sich an der Oberfläche. Kationische Verbindungen werden auf dieser entgegengesetzt geladenen Oberfläche elektrostatisch angezogen, während Öle und Wachse mit den hydrophoben Gruppen des Keratins wechselwirken. Eine Strukturverbesserung im Haarinneren lässt sich mit diesen Pflegeprodukten daher nicht erreichen.

Die der vorliegenden Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe bestand darin, ein Mittel, insbesondere ein kosmetisches Haarbehandlungsmittel, für die Verwendung zur Verbesserung des Haarzustandes bereitzustellen, das die vorgenannten Nachteile beseitigt.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch die Verwendung einer Verbindung gemäß Formeln (I) und/oder (II)



einschließlich seiner Salze, wobei  $X^-$  bzw.  $Y^+$  ein beliebiges anorganisches oder organisches, ein- oder mehrwertiges, physiologisch unbedenkliches Anion bzw. Kation, bedeutet, in einem Mittel zur Reparatur, Stärkung, Restrukturierung und zum Schutz vor mechanischen und chemischen Schädigungen von Keratin enthaltenden Material.

Für  $X^-$  können als Gegenion alle denkbaren organischen Säurereste (Basen) stehen. Insbesondere kann  $X^-$  ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Formiat, Tartrat, Oxalat, Aspartat, Glutamat, Acetat, Citrat oder auch anorganischen Resten wie Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Phosphat, Mono- oder Dihydrogenphosphat, Hydroxid, Carbonat und Nitrat.

In einer bevorzugten Ausführungsform bedeutet  $X^-$  Hydrochlorid, Acetat oder Citrat.

Für Y<sup>+</sup> können Kationen stehen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Protonen, Alkalimetallen, vorzugsweise Lithium, Natrium, Kalium, Erdalkalimetallen, vorzugsweise Calcium und Magnesium, Nebengruppenmetallen, vorzugsweise Aluminium, Eisen, Zink, Kupfer, Mangan, Silber, Ammoniumgruppen  
5 oder primären, sekundären, tertiären oder quaternären Aminen, Hydraziden oder Hydroxylammoniumgruppen.

Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in den  
10 Unteransprüchen wiedergegeben.

Bei der Verbindungen der Formeln (I) und (II) handelt es sich um das bekannte und literaturbeschriebene Alkaloid Trigonellin (1-Methylpyridinium-3-carboxylat), die auch unter den Bezeichnungen 3-Carboxy-1-methylpyridinium-hydroxid, Nicotinsäure-N-methylbetain oder Coffearin, beschrieben ist. Insofern umfassen  
15 die in vorliegender Erfindung genannte Verbindungen (I) und (II) die Bezeichnungen 1-Methylpyridinium-3-carboxylat, Trigonellin, Coffearin, 3-Carboxy-1-methylpyridinium-hydroxid, Nicotinsäure-N-methylbetain in synonymer Weise.

Die Verbindungen der Formeln (I) und (II) können entweder auf synthetischem Wege hergestellt oder nach bekannten Verfahren aus verschiedenen Pflanzenextrakten gewonnen werden, beispielsweise aus Kaffeebohnen (*Coffea arabica*) oder aus den Samen von Bockshornklee (*Trigonella foenum graecum*). Im letzteren Fall kann die erfindungsgemäße Verwendung darin liegen, dass die  
25 Verbindungen gemäß Formeln (I) und (II) als Bestandteil eines natürlicher Pflanzenextrakts vorliegen.

Bei der Gewinnung eines Wirkstoffs einer Verbindung gemäß Formeln (I) oder (II) bzw. dem Alkaloid Trigonellin aus natürlichen Quellen bieten sich vorzugsweise ungeröstete Kaffeebohnen (*Coffea arabica*) oder Bockshornklee Samen (*Trigonella foenum-graecum*)  
30 an.

Für die erfindungsgemäße Wirkung von Verbindungen der Formeln (I) und (II) ist es unerheblich, ob sie als synthetisch gewonnene Reinsubstanz, als aufgereinigtes Isolat aus natürlichen Quellen oder als Rohextrakt eingesetzt werden.  
35 Entscheidend ist lediglich der Gehalt an Aktivsubstanz bzw. Wirkstoff. Dabei kann

der Wirkstoff in seiner reinen, betainischen Form gemäß Formel (I) eingesetzt werden oder als Salz gemäß Formel (II), wie bereits beschrieben, vorliegen.

5 In Versuchen zur Wirkung von Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) hatte sich gezeigt, dass, trotz dessen betainischer Struktur, keine der klassischen Pflegewirkungen auf Haaren zu beobachten war.

Dies steht im krassen Gegensatz zu den bekannten Pflegeleistungen anderer Vertreter dieser Stoffklasse wie zum Beispiel des Betains (Trimethylammonioacetat) oder des Carnitins (3-Hydroxy-4-(trimethylammonio)-buttersäure). Während  
10 die beiden letztgenannten Verbindungen in geeigneten Formulierungen eine ausgeprägte Kämmbarkeitsverbesserung bewirken und auch den Glanz von Haaren sichtbar erhöhen, konnte mit Hilfe von Verbindungen der Formeln (I) und (II) keine dieser Wirkungen beobachtet werden. Auch andere Pflegekriterien wie die Erhöhung des Haarvolumens, Verbesserung des Anfühlens oder der  
15 Frisurerstellung wurden nicht festgestellt.

Überraschend wurde jedoch gefunden, dass der Einsatz von Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) in haarkosmetischen Produkten dazu führt, dass sich die Resistenz der Haare gegenüber mechanischen und chemischen (insbesondere oxidativen und alkalischen) Angriffen erheblich verbessert.

20 So konnte bei Messungen des Scheuerbruchs, der ein Maß für die mechanische Strapazierfähigkeit darstellt, eine signifikante Zunahme der Lebensdauer mit Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) behandelten Haaren festgestellt werden (Figur 1). Bei Versuchen zur Bestimmung der triboelektrischen Eigenschaften zeigte sich außerdem, dass abhängig von der Einsatzkonzentration an  
25 Verbindungen der Formeln (I) und (II), die elektrostatische Aufladbarkeit der Haare verringert wurde. Des Weiteren wurde gefunden, dass der mechanische Abrieb künstlicher Haarfarben deutlich verringert wurde, so dass die Haltbarkeit von Haartönungen durch Verbindungen der Formeln (I) und (II) erheblich verbessert werden kann. Dies ist insbesondere deshalb überraschend, weil in keinem  
30 Vergleichsversuch die jeweils Wirkstoff gemäß Verbindungen der Formeln (I) und (II) haltige Rezeptur eine Verringerung des mechanischen Reibungskoeffizienten gezeigt hatte. Wie oben erwähnt, ließ sich ja weder die Kämmbarkeit des Haares noch die Entwirrbarkeit signifikant verbessern. Die Schutzfunktion wird folglich

unabhängig von typischen Pflegekriterien ausgeübt und erstreckt sich lediglich auf die Abmilderung von Wirkungen haarschädigender Einflüsse.

5 Folglich war es völlig überraschend, dass durch die Verwendung von Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) oder deren Salzen die Struktur von Keratin haltigem Material, insbesondere von keratinischen Fasern (Haaren) derartig verändert wird, dass es vorteilhafterweise zur Reparatur, Stärkung, Restrukturierung und zum Schutz vor mechanischen und chemischen Schädigungen von Keratin enthaltenden Material verwendet werden kann.

10

Neben dem Schutz vor mechanischen Einflüssen zeigten Präparationen mit einem Gehalt an Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) auch eine ausgeprägte Schutzwirkung vor chemischen, insbesondere oxidativen Belastungen. So führte ein Gehalt von 1-Methylpyridinium-3-carboxylat in Dauerwellprodukten zu einer  
15 signifikanten Erhöhung der Reißkräfte gegenüber ansonsten gleichartig behandelten Haaren. Die Reißkraft wird als Parameter zur Bestimmung der Schädigung von Haaren angesehen; je größer der notwendige Kraftaufwand ist, um ein Haar zu zerreißen, desto besser ist die Haarqualität. In Einzelfällen konnte diese Schutzwirkung so weit gehen, dass die Reißkräfte so hoch oder gar etwas  
20 höher lagen als bei den Referenzversuchen ohne Dauerwellbehandlung. Dies deutet auf einen Reparaturmechanismus hin, der deutlich über eine normale Schutzfunktion hinausgeht.

Auch die mit einer alkalischen Behandlung zwangsläufig einhergehende  
25 Haarschädigung, die sich am augenfälligsten in einer gewissen Stumpfheit, Glanzlosigkeit zeigt, konnte durch Verwendung eines Produktes mit einem Gehalt an Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) deutlich verringert werden. So lagen die gemessenen Glanzwerte nach der Behandlung mit einer alkalischen Tönung bei den Produkten, die Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) enthielten, in  
30 allen Fällen deutlich höher als bei denjenigen Haaren, die mit dem konventionellen Produkt behandelt worden waren.

Zwar zeigt der Wirkstoff gemäß Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) auf ungeschädigtem oder ungestresstem Haar keines der Kriterien einer klassischen Pflegewirkung (Verbesserung der Kämmbarkeit, des Volumens, des Griffs oder  
35 des Haarglanzes). Stattdessen entfaltet es jedoch eine ausgeprägte

Schutzfunktion gegenüber den oben genannten Einflüssen und kann so die negativen Auswirkungen aggressiver Behandlungsmethoden abmildern, verhindern oder teilweise sogar rückgängig machen. Besonders in Dauerwellmitteln zeigt es eine Repairwirkung. Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) erfüllen folglich die Wirkung eines Schutzstoffes und Restrukturanten.

Damit verbunden wird nicht nur eine Restrukturierung (Repair) von geschädigten keratinischen Fasern ermöglicht, sondern auch ein protektiver Effekt, der einer Schädigung dieser Materialien vor oder während einer Exposition mit entsprechenden Noxen entgegenwirkt und sie zu verhindern oder zu vermindern vermag.

Neben diesen von durch exogene Noxen hervorgerufenen nachteiligen Veränderungen kann die erfindungsgemäße Verwendung auch bei durch physiologische Prozesse bedingte Zustände oder Änderungen der Struktur von keratinischen Fasern vorteilhafte Wirkungen entfalten; beispielsweise bei altersbedingtem brüchigem Haar oder bei feinem Haar, welches angeboren oder altersabhängig erworben sein kann (Babyhaar, Altershaar).

Die erfindungsgemäße Verwendung erfolgt, indem das Keratin enthaltende Material, besonders die keratinischen Hautanhangsgebilde, insbesondere keratinische Fasern, ganz besonders Haare, mit einem den Wirkstoff gemäß Verbindung der Formel (I) und/oder (II) enthaltenden Mittel in Kontakt gebracht werden und dieses nach Applikation dort verbleibt oder nach einer geeigneten Einwirkungszeit mit einem wässrigen Mittel ab- oder ausgespült wird.

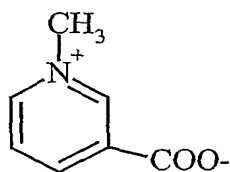
Bevorzugt ist es, wenn der Wirkstoff gemäß Formeln (I) und/oder (II) in einer Menge von 0,0005 bis 30,0 Gewichtsprozent, bevorzugt 0,001 bis 20,0 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 0,001 bis 10,0 Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels, in dem Mittel enthalten ist.

Die einzusetzende Menge an Wirkstoff hängt sehr davon ab, welche Wirkung bei welchem Schädigungsgrad von beispielsweise Haaren eintreten soll. So kann zum Beispiel mit einer Menge von 0,001 Gewichtsprozent an Wirkstoff gemäß Formeln (I) in der betainischen Form ein Reparatur- und/oder eine Schutzwirkung im Sinne der vorliegenden Erfindung erreicht werden. Bei sehr hohen

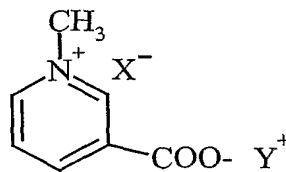


Einsatzkonzentrationen von beispielsweise 20,0 Gewichtsprozent des Wirkstoffs in Form des Hydrochlorids ist eine sehr intensive Reparatur- und/oder Protektionswirkung zu erhalten. Sie kann insbesondere an extrem geschädigten Keratin enthaltenden Material, zum Beispiel Haare, erreicht werden oder sie kann sich vor Anwendung einer außergewöhnlich schädigenden Behandlung, wie sie beispielsweise bei wiederholten Bleichungen zu erwarten sind, in vorteilhafter Weise entfalten.

Die vorliegende Erfindung umfasst daher auch ein Verfahren zur Reparatur, Stärkung, Restrukturierung und zum Schutz vor mechanischen und chemischen Schädigungen von Keratin enthaltenden Material, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Mittel mit einem Gehalt an einer Verbindung gemäß Formeln (I) und/oder (II)



(I)



(II)

wobei X<sup>-</sup> bzw. Y<sup>+</sup> ein beliebiges anorganisches oder organisches, ein- oder mehrwertiges, Anion bzw. Kation, wie oben bereits beschreiben, bedeutet, einschließlich in Form eines Pflanzenextraktes, für eine Dauer von 1 bis 60 Minuten bei einer Temperatur zwischen 10 °C und 70 °C mit dem Keratin enthaltenden Material in Kontakt gebracht und gegebenenfalls anschließend ausgespült wird.

Das für die erfindungsgemäße Verwendung beschriebene Mittel kann in allen geeigneten Formulierungen vorliegen, die in der kosmetischen oder pharmazeutischen Industrie bekannt sind.

Insbesondere kann das Mittel als wäßrige oder wässrig-alkoholische Lösung, als Gel, Creme, Emulsion oder Schaum vorliegen, wobei das Mittel sowohl in Form eines Einkomponentenpräparats als auch in Form eines Mehrkomponentenpräparates konfektioniert sein kann. Im Falle eines Einkomponentenpräparates enthält das Mittel den Wirkstoff gemäß Formeln (I) und/oder (II) zusammen mit geeigneten, dem Fachmann bekannten Hilfs- und

Trägerstoffen, beispielsweise Verdicker, Säuren, Duftstoffe, Lösungsmittel, Salze, Netzmittel und/oder organischen und anorganischen UV-Filter, einzeln oder als Gemisch.

- 5     Liegt das Mittel in Form eines Mehrkomponentenpräparates vor, kann dieses aus mindestens zwei verschiedenen, bis zur Anwendung voneinander räumlich getrennten Komponenten bestehen. Eine erste Komponente kann entweder die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Verbindungen der Formeln (I) und/oder (II) als Wirkstoff für sich allein enthalten oder der Wirkstoff kann  
10    zusammen mit einem Hilfsstoff (zum Beispiel ein Verdickungsmittel) vermischt in dieser ersten Komponente vorliegen. Eine zweite oder weitere Komponente enthält nur Hilfs- und Trägerstoffe.

- Es ist aber auch möglich, dass in einem Mehrkomponentenpräparat verschiedene  
15    Komponenten verschiedene Wirkstoffe gemäß der vorliegenden Erfindungen einzeln oder als Gemisch enthalten, entweder für sich allein oder zusammen mit verschiedenen Hilfsstoffen vermischt und dass die weiteren Komponenten nur Hilfs- und Trägerstoffe enthalten.

- 20    Erfindungsgemäß umfasst wird die Verwendung einer Zusammensetzung, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie als Einkomponentenpräparat oder als Mehrkomponentenpräparat vorliegt. Liegt das verwendete Mittel als Mehrkomponentenpräparat vor, so umfasst es eine erste Komponente, die den Wirkstoff gemäß Formel (I) und/oder Formel (II) mit oder ohne Hilfs- und  
25    Zusatzstoffe enthält und eine zweite Komponente, welche die übrigen Bestandteile beinhaltet. Das verwendete Mittel kann ferner als Mehrkomponentenpräparat mit mindestens drei verschiedene Komponenten vorliegen, wobei mindestens eine der Komponenten den Wirkstoff gemäß Formeln (I) und/oder (II) enthält und die übrigen Komponenten die restlichen Bestandteile enthalten.

30

Es ist selbstverständlich, dass zur Herstellung eines gebrauchsfertigen Mittels die räumlich getrennt vorliegenden einzelnen Komponenten einer Mehrkomponentenpräparation kurz vor deren erfindungsgemäßen Verwendung vermischt werden müssen.

- 35    In diesem Zusammenhang sei beispielhaft auf die WO 99/11222 verwiesen, die ein entsprechendes Mehrkomponenten-System beschreibt.

Das erfindungsgemäß verwendete Mittel kann zusätzlich Träger- und Hilfsstoffe, wie zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol, Glykolether oder Glykole wie Glycerin und insbesondere 1,2-Propandiol; weiterhin Lösungsvermittler, Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, ethoxylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, ethoxylierte Fettalkohole, ethoxylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, ethoxylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate; Salze wie z. B. NaCl; Puffersubstanzen wie Ammoniumhydrogencarbonat; Thiole, Ketocarbonsäuren (Oxocarbonsäuren), insbesondere  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren, bzw. deren physiologisch verträgliche Salze, UV-Absorber, Parfüme, Farbstoffe, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain; Treibmittel wie z. B. Propan, Butan, Dimethylether,  $N_2O$ , Luft und Kohlendioxid und Gemische davon, enthalten.

Die vorstehend erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel Wasser in einer Menge von 0,1 bis 95 Gew.%, die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von insgesamt 0,2 bis 30 Gewichtsprozent, die Alkohole in einer Menge von insgesamt 0,1 bis 50 Gewichtsprozent, die Trübungsmittel, Parfümöle, Konservierungsstoffe und Farbstoffe in einer Menge von jeweils 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, die Puffersubstanzen in einer Menge von insgesamt 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, Lösungsvermittler, Stabilisatoren, sowie haarkonditionierende und haarpflegende Bestandteile in einer Menge von jeweils 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, während die Verdickungsmittel und Lösungsvermittler in einer Menge von insgesamt 0,5 bis 20 Gewichtsprozent in diesem Mittel enthalten sein können.

Der pH-Wert des Mittels beträgt 2,0 bis 14,0, bevorzugt 3,0 bis 9,0. Erforderlichenfalls kann der gewünschte pH-Wert durch Zugabe von Säuren, beispielsweise  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren wie Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder Äpfelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Glycolsäure, Salicylsäure oder Gluconsäurelacton, oder aber alkalisierenden Mitteln wie Ammoniak,

Alkanolaminen, Alkylaminen, Alkalihydroxiden, Ammoniumhydroxiden, Alkalicarbonaten, Ammoniumcarbonaten oder Alkaliphosphaten, eingestellt werden.

5 Bei der Behandlung keratinischer Fasern kann das die Verbindungen gemäß Formeln (I) und/oder (II) enthaltende Mittel dort (beispielsweise im Haar) verbleiben oder nach der Anwendung ausgespült werden. Im letzteren Fall beträgt die Einwirkungszeit des Mittels, je nach Temperatur (etwa 20 bis 60 Grad Celsius, vorzugsweise 30 bis 50 Grad Celsius), 1 bis 60 Minuten, insbesondere 5 bis 20  
10 Minuten, wobei durch Wärmezufuhr die Repairwirkung (Restrukturierung) beschleunigt werden kann; daher ist die Anwendung von Wärme bevorzugt. Nach Beendigung der Einwirkungszeit kann das Haar mit Wasser gespült und gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen werden.

15 Bei den für die erfindungsgemäße Verwendung geeigneten Konfektionierungen des Mittels handelt es sich vorzugsweise um Shampoos, Spülungen, Kuren, Schäumen, Festigern, Haargelen, Haarsprays, Haarfarben, Haartönungen, Dauerwellmitteln, Fixierungen, Haarglättungsmitteln oder Brillantinen.

20 Das Mittel kann auch als Vorbehandlungsmittel vor chemischen und/oder physikalischen Behandlungen von keratinischen Fasern, insbesondere einer Haarfärbung, einer Haartönung, einer Haarbleichung oder vor einer Haardauerverformung, verwendet werden, um einer Haarschädigung durch diese oxidativen, reduktiven, sauren oder alkalischen Behandlungen vorzubeugen.

25 Es konnte festgestellt werden, dass die erfindungsgemäße Verwendung eines Mittels mit einem Gehalt an der Verbindung gemäß Formel (I) und/oder (II) der vorliegenden Erfindung eine deutliche Strukturverbesserung zuvor geschädigter keratinischer Fasern ermöglicht, die sich neben den bereits beschriebenen  
30 Nachweismethoden auch mit einer statistisch hochsignifikanten Erhöhung der Reißkraft nachweisen lässt.

Die über die verschiedenen Messungen erhaltenen Resultate qualifizieren den Wirkstoff gemäß Formeln (I) und (II) eindeutig als einen Stoff, der sich in  
35 vorteilhafter Weise zur Reparatur, Stärkung, Restrukturierung und zum Schutz vor

mechanischen und chemischen Schädigungen von Keratin enthaltenden Material verwenden lässt.

Legende zu den Figuren:

5 Figur 1: Messung Scheuerbruch nach getönten Haaren,

1 = Natives Haar

2 = Gebleichtes Haar

3 = Gebleichtes Haar plus Tönung

4 = Wie 3, jedoch mit 0,1 % 1-Methylpyridinium-3-carboxylat

10 5 = Wie 3, jedoch mit 1 % 1-Methylpyridinium-3-carboxylat

Die Messung des Scheuerbruchs erlaubt Aussagen über die Widerstandskraft des  
Haares gegen mechanische Belastungen. Das Messprinzip besteht darin, einzelne  
Haarfasern wiederholten (geringen) mechanischen Belastungen auszusetzen und  
die Zahl der Wiederholungs-Zyklen bis zum Ausfall des Materials zu messen. Eine  
15 höhere Zahl an Belastungszyklen zeigt eine größere Resistenz gegenüber  
Haarbruch durch mechanische Belastungen an. Die Auswertung der Haarbruch-  
Ergebnisse, die ja zunächst nur darin bestehen, dass für jedes Einzelhaar die Zahl  
der Belastungszyklen bis zum Haarbruch erfasst wird, erfolgt durch die sog.  
Zuverlässigkeitsanalyse nach Weibull. Nach Weibull lässt sich die Ausfallhäufigkeit  
20 (hier: Haarbruch) mit folgender Gleichung beschreiben:

$$H = 1 - \exp(-(x/\theta)^b)$$

linearisiert :

$$\ln \ln(1/(1-H)) = b(\ln x) - b(\ln \theta)$$

$H$ : Ausfallhäufigkeit (= kumulierte Haarbrüche), normiert auf 1 (1=100%)

$X$ : Lebensdauervariable (= Zyklen bis Haarbruch)

25  $\theta$ : Charakteristische Lebensdauer (Zyklenzahl, bis 63,2 % der Haare gebrochen  
sind)

$b$ : sog. Formparameter, Steigung der Ausgleichsgeraden

Für die Weibull-Analyse der Daten muss somit  $\ln \ln(1/(1-H))$  gegen  $\ln x$  aufgetragen  
werden. Nach linearer Regression ergibt der Achsenabschnitt  $b(\ln \theta)$ , während die  
30 Steigung  $b$  ergibt. Die charakteristische Lebensdauer  $\theta$  errechnet sich dann aus  
 $\exp(-(Achsenabschnitt / Steigung))$ . Je größer die charakteristische Lebensdauer  
ist, desto größer ist die Resistenz des Haares gegen Haarbruch.

Figur 2: Messung Scheuerbruch nach Dauerwellbehandlung

- 1 = Natives Haar
- 2 = Gebleichtes Haar
- 5 3 = Gebleichtes Haar plus Dauerwelle
- 4 = Wie 3, jedoch mit 0,5 % 1-Methylpyridinium-3-carboxylat

Figur 3: Messung Farbabrieb

- 1 = Gebleichtes Haar plus Tönung
- 10 2 = Wie 1, jedoch mit 5 % 1-Methylpyridinium-3-carboxylat

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern. Die darin angegebenen Mengenangaben an Wirk-, Hilfs- und Trägerstoffen beziehen sich auf Gewichtsprozent bezogen auf das Endprodukt, wenn nicht anders angegeben.

**Beispiel 1:** Messung des Scheuerbruchs an Haaren

Als weiterer wichtiger Parameter zur Determinierung der Beschaffenheit des Zustandes von Haaren bzw. des Schädigungsgrades von Haaren ist die Messung des Scheuerbruchs als Maß für die mechanische Strapazierbarkeit eines Haares (siehe Legende zu Fig.1).

Als weiterer wichtiger Parameter zur Determinierung der Beschaffenheit des Zustandes von Haaren bzw. des Schädigungsgrades von Haaren ist die Messung des Scheuerbruchs als Maß für die mechanische Strapazierbarkeit eines Haares (siehe Legende zu Fig. 1).

Hierzu wurden menschliche Haarsträhnen (kaukasischer Herkunft), nach vorheriger standardisierter Bleichung, den stark strapazierenden Bedingungen einer Dauerwellprozedur bzw. einer Haartönung nach standardisierten Methoden ausgesetzt. Anschließend wurden je 20 Einzelhaare pro Muster, d. h. 10 Einzelhaare pro Strähne, an ihren Enden in Hülsen gefasst und der Scheuerbruch gemessen.

Die reine Haartönung (ohne 1-Methylpyridinium-3-carboxylat) bewirkt eine allenfalls minimal höhere charakteristische Lebensdauer des Haares als die des gebleichten, ansonsten unbehandelten Haares. Der Zusatz von 0,1 % 1-

Methylpyridinium-3-carboxylat führt zu einer Erhöhung und der Zusatz von 1 % 1-Methylpyridinium-3-carboxylat zu einer weiteren Erhöhung der charakteristischen Lebensdauer des Haares. Die Werte des mit der 1%-igen 1-Methylpyridinium-3-carboxylat Konzentration in Haartönung behandelten Haare sind sogar größer als die des chemisch unbehandelten (ungebleichten, nativen) Haares (Fig. 1).

Dauerwellprozesse reduzieren die charakteristische Lebensdauer des Haares und somit die Widerstandskraft gegen mechanische Belastungen. Der Zusatz von 0,5 % 1-Methylpyridinium-3-carboxylat in Dauerwellmitteln führte zu einer Erhöhung der charakteristischen Lebensdauer des Haares. Der erhaltene Wert ist sogar höher als der des gebleichten, ansonsten jedoch unbehandelten Haares (Fig. 2).

Tabelle 1: Messergebnisse zum Scheuerbruch nach Haartönung

Muster zum Test in Haartönung (Fig. 1)	Charakteristische Lebensdauer
Nativ	596
Gebleicht	524
Haartönung pur	530
Haartönung mit + 0,1% 1-Methylpyridinium-3-carboxylat	568
Haartönung mit + 1% 1-Methylpyridinium-3-carboxylat	643

Tabelle 2: Messergebnisse zum Scheuerbruch nach Dauerwellbehandlung

Muster zum Test in Dauerwellmittel (Fig. 2)	Charakteristische Lebensdauer
Nativ	596
Gebleicht	524
Standardrezeptur Dauerwelle	439
Dauerwellrezeptur mit 0,5 % 1-Methylpyridinium-3-carboxylat	546

**Beispiel 2:** Bestimmung der triboelektrischen Eigenschaften an Haaren

Auch die Bestimmung der triboelektrischen Eigenschaften, also die Messung der elektrostatischen Aufladbarkeit der Haare, lässt sich als Maß einer Reparatur- oder Schutzwirkung im Sinne der vorliegenden Erfindung heranziehen. Hierbei macht man sich die Eigenschaft zunutze, dass sich bei tribologischen Prozessen durch Elektronenwanderung Aufladungen ergeben, die gemäß einer Spannungsreihe eine positive oder negative Ladung bzw. Kontaktspannung am betreffenden Körper ergeben.

Bei der Antistatikmessung wird die elektrostatische Aufladung des mit einem Kunststoffkamm erzeugten Volumens einer Haarsträhne ermittelt, welches bildanalytisch bestimmt wird.

Verwendet wurden je 3 Volumensträhnen pro Muster, Eurohaar, Länge: 22 cm, Breite: 2.5 cm, Gewicht: 3.0 g

Um eine mittlere Haarqualität zu gewährleisten, wurden die Zählhaar- und Volumensträhnen zunächst mit Bleichpulver (2,5 g / 1g Haar) und 9 %-igem Welloxon<sup>®</sup> (7,5 ml / 1g Haar) 30 Min. gebleicht, anschließend 2 Min. unter fließendem Wasser (35 °C) ausgespült, dann zweimal mit je 0,5 ml Standardshampoo pro 2 g Haare 1 Min. gewaschen, 1 Min. gespült und mindestens über Nacht im Klimaraum bei 20 °C und 65 % relative Feuchte getrocknet. Die so vorbehandelten Strähnen wurden nun mit 1-Methylpyridinium-3-carboxylat-haltiger (0,5 %) Haarkur behandelt. Nach fünfminütigem Einwirken, Ausspülen und Trocknen der Haare wurden die Haarsträhnen nun vor der Messung zehnmal mit der groben Seite eines handelsüblichen Kunststoffkammes aufgekämmt. Als Vergleich dienten 3 unbehandelte Strähnen.

Die so behandelten Haarsträhnen zeigten nach dem Aufkämmen mit einem Kunststoffkamm ein sichtbar geringeres Volumen als die unbehandelten Vergleichshaare, das bedeutet, dass die Kuren die elektrostatische Aufladung der Haare und damit auch das Haarvolumen reduzierten. Ein statistisch wahrscheinlicher Antistatik-Effekt konnte für die Rezeptur mit 1% 1-Methylpyridinium-3-carboxylat als Hydrochlorid nachgewiesen werden.



**Beispiel 3:** Bestimmung des mechanischen Abrieb künstlicher Farbstoffe am Haar

5 Unter Farbabrieb ist die Anfärbung von Textilien durch den Kontakt mit feuchten oder trockenen, gefärbten Haaren zu verstehen. In der Praxis wird diese Eigenschaft in der Art erlebt, dass Teile der Kleidung beim Überstreifen durch gefärbte Haare angefärbt werden können. Die Messung des Farbabriebs dient nun dazu, diesen Effekt zu bestimmen.

10

Das Abreiben von Haarfarben ist ein rein physikalischer Vorgang. Erfolgt der Abrieb auf trockenem Haar, so basiert die Anfärbung der Stoffe prinzipiell durch mechanisches Ablösen von Farbpartikeln vom Haar und deren Übertrag auf das Gewebe. Findet der Abrieb auf feuchtem Haar statt, wird der Effekt des  
15 mechanischen Übertrags noch vom Ausbluten der Haarsträhnen und der dadurch bedingten Anfärbung der Textilien überlagert.

Zur Messung des Farbabriebs gefärbter Haarsträhnen wurde ein Baumwollband auf einer feuchten Haarsträhne mit konstantem Druck über die Haarsträhne  
20 gerieben. Die Quantifizierung des Farbabriebs am Haar erfolgte über die bekannte Lab-Farbmessung (Reflexionsmessung mittels Minolta Spectrophotometer CM-508i). Der daraus ermittelte Farbabstand  $\Delta E$  (zum weißen Textilband) ist ein Maß für die Abgabe des Farbstoffs am Haar. Je größer der  $\Delta E$  – Wert, desto höher ist der Farbabrieb der Haarsträhne.

25

Hierzu wurde auf jeweils 3 trockene Kämmsträhnen mindestens 30 g einer handelsüblichen Haartönungsformulierung (Wella, Color Fresh Liquid) aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Min. bei Raumtemperatur spülte man die Haare 2 Min. unter fließendem Wasser (35 °C) aus und stellte sie auf eine  
30 Restfeuchte von 50 % ein.

Anschließend wurde bei konstantem Druck ein weißes Baumwollband in 300 Zyklen über jede der gefärbten Strähnen gerieben. Zur Ermittlung des Farbabriebs führte man am nächsten Tag die Lab-Farbmessung durch (Fig. 3).

Tabelle 3: Messwerte des Farbabriebs

	Gehalt an 1-Methylpyridinium-3-carboxylat als Hydrochlorid	Delta E-Wert (Fig. 3)
Probe 1	-	28,97
Probe 2	5 %	26,83

5

**Beispiel 4:** Ermittlung der Reißkraft an Haaren

Die Ermittlung der Reißkraft von Haaren, die ein Indikator für die strukturelle Integrität des Haarcortex und damit ein Maß für den Schädigungsgrad ist, erfolgt durch für diese Zwecke übliche Zug-Dehnungs-Messungen. Von jeder Haarsträhne werden 20 Einzelhaare ausgewählt und die einzelnen Haardurchmesser mit einem computergesteuerten Lasermikrometer bestimmt. Anschließend wird mit einem Zug-Dehnungs-Meßgerät (MTT 160/600 Series Miniature Tensile Tester, Serial No. 600.95.05.001, Fa. DIA-STRON Ltd., England) die Kraft gemessen, die nötig ist, um die einzelnen Haare zum Zerreißen zu bringen.

Aus diesen einzelnen, aufgrund der unterschiedlichen Haardurchmesser voneinander abweichenden Reißkraft-Meßwerten wird die sog. Bündelzugfestigkeit (BZF) ermittelt, indem aus den Einzelwerten unter Berücksichtigung der jeweiligen Haardurchmesser die Reißkraft für einen Haardurchmesser von 0,08 mm (mittlerer Durchmesser) errechnet wird. Durch Einbeziehung der Haardichte erfolgt schließlich die Umrechnung in die Einheit der Bündelzugfestigkeit (cN/tex). Je größer der Zahlenwert der Bündelzugfestigkeit, desto geringer ist die Haarschädigung.

25

Die Messungen an Haaren, die mit einem 1-Methylpyridinium-3-carboxylat haltigen und einem herkömmlichen Shampoo ohne 1-Methylpyridinium-3-carboxylat behandelt wurden, ergaben folgende Ergebnisse:

Geschädigtes Haar (blondiert) wurde behandelt mit dem Shampoo nach Beispiel 2 jedoch ohne 1-Methylpyridinium-3-carboxylat als Hydrochlorid. Die Menge an 1-Methylpyridinium-3-carboxylat wurde durch Wasser ersetzt. In diesem Fall betrug

30

die BZF = 12,0 +/- 0,4 cN/tex (ermittelt an 17 Haaren aus einer Shampoo-behandelten Strähne);

5 Geschädigtes Haar (blondiert) behandelt mit dem Shampoo gemäß nachfolgendem Beispiel 6 und mit 2,0 Gew.% 1-Methylpyridinium-3-carboxylat zeigte eine BZF = 12,64 +/- 0,4 cN/tex (ermittelt an 20 Haaren aus einer Shampoo-behandelten Strähne).

10 Der Unterschied zwischen den oben angegebenen Mittelwerten ist statistisch hochsignifikant (Signifikanzniveau ermittelt mit t-Test: 99,9%).

Die Bündelzugfestigkeit wird durch den Gehalt an 2,0 Gew.% 1-Methylpyridinium-3-carboxylat von 12,0 cN/tex auf 12,64 cN/tex erhöht. Der Zusatz von 1-Methylpyridinium-3-carboxylat bedingt somit eine deutliche Haarstärkung bzw. Repairwirkung.

15

#### Beispiele 5 - 7: Haarschutzshampoos

	Mengen in Gew.%		
	5	6	7
Natriumlaurylethersulfat (25%)	40,0	40,0	40,0
NaCl	4,0	4,0	4,0
1-Methylpyridinium-3-carboxylat hydrochlorid	0,2	2,0	5,0
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100

20

**Beispiel 8 :** Haarshampoo für intensiven Schutz

	Mengen in Gew. %
Natriumlaurylethersulfat (25%)	35,0
NaCl	2,0
Triethanolamin	4,0
Phenoxyethanol	0,08
Methyldibromoglutaronitrile	0,02
Parfümöl	0,1
1-Methylpyridinium-3-carboxylat hydrochlorid	20,0
Wasser	ad 100

5

**Beispiele 9 – 11:** Haarschutzsprays

	Mengen in Gew. %		
	9	10	11
Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymer	2,0	2,0	2,0
2-Amino-2-methyl-1-propanol	0,160	0,160	0,160
Ethanol (96%)	37,840	37,840	37,840
1-Methylpyridinium-3-carboxylat (betainische Form)	0,001	0,005	0,010
Parfümöl	0,100	0,100	0,100
Propan / Butan (60 : 40)	ad 100	ad 100	ad 100

**Beispiele 12 – 16:** Cremeshampoos für dauergewelltes Haar

	Mengen in Gew.%				
	12	13	14	15	16
Natriumlaurylsulfat	10,0				
Natriummyristylsulfat		10,0			
Natriumcetyl-sulfat			10,0		
Natriumstearyl-sulfat				10,0	
Laureth-10					10,0
Stearinsäure	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
1-Methylpyridinium-3-carboxylat als Acetat	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
NaCl	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Triäthanolamin, rein	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutanin-2- phenoxyethanol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad100	ad100

5

**Beispiele 17 – 21:** Cremeshampoos für dauergewelltes Haar

	Mengen in Gew.%				
	17	18	19	20	21
Natriumlaurylsulfat	10,0				
Natriummyristylsulfat		10,0			
Natriumcetyl-sulfat			10,0		
Natriumstearyl-sulfat				10,0	
Laureth-10					10,0
Stearinsäure	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
1-Methylpyridinium-3-carboxylat als Acetat	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
NaCl	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Triäthanolamin, rein	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutanin-2- phenoxyethanol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad100	ad100

**Beispiele 22 – 26:** Cremeshampoos für dauergewelltes Haar

	Mengen in Gew.%				
	22	33	24	25	26
Natriumlaurylsulfat	10,0				
Natriummyristylsulfat		10,0			
Natriumcetyl-sulfat			10,0		
Natriumstearyl-sulfat				10,0	
Laureth-10					10,0
Stearinsäure	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
1-Methylpyridinium-3-carboxylat als Acetat	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
NaCl	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Triäthanolamin, rein	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutanin-2- phenoxyethanol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Wasser	Ad 100	ad 100	ad 100	ad100	ad100

5

**Beispiele 27 – 31:** Cremeshampoos für dauergewelltes Haar

	Mengen in Gew.%				
	27	28	29	30	31
Natriumlaurylsulfat	10,0				
Natriummyristylsulfat		10,0			
Natriumcetyl-sulfat			10,0		
Natriumstearyl-sulfat				10,0	
Laureth-10					10,0
Stearinsäure	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
1-Methylpyridinium-3-carboxylat als Acetat	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
NaCl	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Triäthanolamin, rein	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutanin-2- phenoxyethanol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad100	Ad100

**Beispiele 32 – 34:** Restrukturierungs-Intensivhaarkur

	Mengen in Gew.%		
	32	33	34
Glycerinmonostearat, neutral	6,0	6,0	6,0
Lanolinalkoxylat	2,0	2,0	2,0
1-Methylpyridinium-3-carboxylat als Citrat	1,0	5,0	9,0
Cetylalkohol	2,0	2,0	2,0
Gemisch aus Lanolinalkohol und Paraffinöl (1 : 9)	1,0	1,0	1,0
Quaternium-52	1,5	1,5	1,5
Hydroxyethylcellulose	0,2	0,2	0,2
Citronensäure	0,1	0,1	0,1
Sorbinsäure	0,2	0,2	0,2
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100

**Beispiele 35 – 36:** Haarkur für blondiertes Haar

5

	Mengen in Gew.%	
	35	36
Glycerinmonostearat	6,0	6,0
Lanolinalkoxylat	2,0	2,0
Cetylalkohol	2,0	2,0
Gemisch aus Lanolinalkohol und Paraffinöl (1 : 9)	1,0	1,0
Tris-(oligooxyethyl)-alkyl-ammoniumphosphat	1,5	1,5
Hydroxyethylcellulose	0,2	0,2
Citronensäure	0,1	0,1
Sorbinsäure	0,1	0,1
Parfümöl	0,1	0,1
1-Methylpyridinium-3-carboxylat hydrochlorid	0,5	1,5
Wasser	ad 100	ad 100

**Beispiel 37 : Dauerwellfixierungslösung mit Repairfunktion**

	Mengen in Gew. %
Wasserstoffperoxid	4,6
Citronensäure	0,2
1-Methylpyridinium-3-carboxylat hydrochlorid	0,5
Parfümöl	0,1
Wasser	ad 100

5

**Beispiele 38 – 39: Schaumkonditioner zum Schutz vor Kämm-Schäden**

	Mengen in Gew. %	
	38	39
Polyquaternium-16	5,00	5,00
VP/VA-Copolymer	1,00	1,00
Ceteareth-12	0,15	0,15
Parfümöl	0,10	0,10
1-Methylpyridinium-3-carboxylat hydrochlorid	1,00	2,00
Propan/Butan (60 : 40)	10,00	10,00
Wasser	ad 100	ad 100

10 **Beispiele 40 – 41: Dauerwellrezeptur mit geringer Haarschädigung**

	Mengen in Gew. %	
	40	41
Ammoniumthioglykolat (80%)	9,5	9,5
Ammoniak (25%)	1,6	1,6
Ammoniumcarbonat	4,5	4,5
1-Methylpyridinium-3-carboxylat (Betainform)	0,5	3,0
Parfümöl	0,2	0,2
Wasser	ad 100	ad 100



**Beispiele 42 – 43:** O/W Frisiercreme mit Repairfunktion

	Mengen in Gew.%	
	42	43
Alkyletherphosphat	3,0	3,0
Polyquaternium-22	1,2	1,2
Paraffinöl	17,0	17,0
Parfümöl	0,3	0,3
Triethanolamin	1,5	1,5
Natriumformiat	0,5	0,5
Extrakt aus <i>Trigonella foenum-graecum</i> <sup>1</sup>	0,2	1,0
Wasser	ad 100	ad 100

<sup>1</sup> Wässriger Extrakt, deproteiniert, entfettet und aufkonzentriert. Aktivgehalt, berechnet als 1-Methylpyridinium-3-carboxylat in betainischer Form, 10 %.

5

Ein Kilogramm gemahlener Bockshornkleesamen wurde mit fünf Litern Äthanol / Wasser (60 % Äthanol) zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde abfiltriert und der Filtrückstand ein zweites Mal mit drei Litern 60 % Äthanol extrahiert. Aus den vereinigten Filtraten wurde der Äthanolanteil abdestilliert. Die verbleibende wässrige Phase wurde mit Ameisensäure auf pH 2 bis 3 angesäuert und zur Entfernung der Fette dreimal mit je einem Liter Essigsäureäthylester ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wurde nun auf ca. 10 g eingeeengt und der exakte Gehalt an 1-Methylpyridinium-3-carboxylat mittels HPLC bestimmt. Anschließend wurde durch weiteres Aufkonzentrieren oder durch Wasserzugabe der Wirkstoffgehalt auf 10 % eingestellt. Man erhielt auf diese Weise zwischen 8 und 15 g Extrakt. Die verbliebene Rest-Ameisensäure wirkte gleichzeitig konservierend.

15

**Beispiele 44 – 45:** Haarfestiger für langes Haar

	Mengen in Gew.%	
	<b>44</b>	<b>45</b>
Luviskol VA 55E	6,0	6,0
Parfümöl	0,3	0,3
Ethanol (96%)	40,0	40,0
1-Methylpyridinium-3-carboxylat hydrochlorid	0,2	2,0
Wasser	ad 100	ad 100

5

**Beispiele 46 – 47:** Tönungsschaum mit geringem Farbabrieb

	Mengen in Gew.%	
	<b>46</b>	<b>47</b>
Ethanol (96%)	10,0	10,0
Polyquaternium-11	7,5	7,5
Basic Violet 2	0,2	0,2
Cyclomethicone	0,2	0,2
Parfümöl	0,3	0,3
1-Methylpyridinium-3-carboxylat hydrochlorid	0,5	2,5
Wasser	ad 100	ad 100
Propan / Butan (60 : 40)	10,0	10,0

**Beispiele 48 – 49:** Cremehaarfarbe für geringen Farbabrieb

	Mengen in Gew. %	
	48	49
Stearylalkohol	8,00	8,00
Paraffinöl	13,00	13,0
Wollfett	6,00	6,00
Parfüm	0,30	0,30
p-Toluendiamin	0,70	0,70
Resorcin	0,05	0,05
Aminophenol	0,06	0,06
EDTA	0,20	0,20
Ammoniak (25%)	2,00	2,00
Natriumsulfit	1,00	1,00
1-Methylpyridinium-3-carboxylat hydrochlorid	1,00	5,00
Wasser	ad 100	ad 100

**Beispiele 50 – 51:** Haarwasser für häufiges Kämmen

5

	Mengen in Gew. %	
	50	51
Ethanol (96%)	60,00	60,00
Parfümöl	0,15	0,15
Panthenol	0,20	0,20
Luviskol K 30	0,05	0,05
Salicylsäure	0,10	0,10
Menthol	0,02	0,02
Campher	0,01	0,01
Allantoin	0,10	0,10
Extrakt aus <i>Coffea arabica</i> <sup>1</sup>	10,00	20,00
Wasser	ad 100	ad 100

<sup>1</sup> Wässriger Extrakt aus gemahlenem ungerösteten Kaffeebohnen, deproteiniert, entfettet und aufkonzentriert. Aktivgehalt, berechnet als 1-Methylpyridinium-3-carboxylat in der Betainform, 10%.

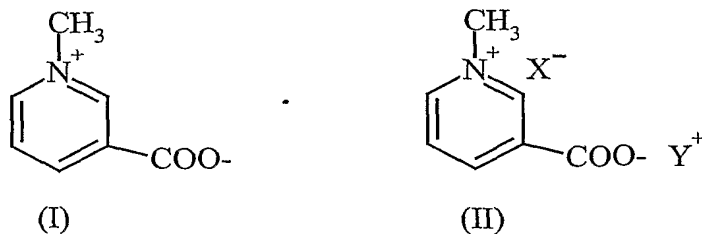
Ein Kilogramm gemahlener, ungerösteter Kaffeebohnen wurde mit fünf Litern Äthanol / Wasser (60 % Äthanol) zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde abfiltriert und der Filtrerrückstand ein zweites Mal mit drei Litern 60 % Äthanol extrahiert. Aus den vereinigten Filtraten wurde der Äthanolanteil abdestilliert. Die verbleibende wässrige Phase wurde mit Ameisensäure auf pH 2 bis 3 angesäuert und zur Entfernung der Fette dreimal mit je einem Liter Essigsäureäthylester ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wurde nun auf ca. 100 g eingeeengt und der exakte Gehalt an 1-Methylpyridinium-3-carboxylat mittels HPLC bestimmt. Anschließend wurde durch weiteres Aufkonzentrieren oder durch Wasserzugabe der Wirkstoffgehalt auf 10 % eingestellt. Man erhielt auf diese Weise zwischen 60 und 150 g Extrakt. Die verbliebene Rest-Ameisensäure wirkte gleichzeitig konservierend.

# Patentansprüche

5

1. Verwendung einer Verbindung gemäß Formeln (I) und/oder (II)

10



15

einschließlich seiner Salze, wobei  $X^-$  bzw.  $Y^+$  ein beliebiges anorganisches oder organisches, ein- oder mehrwertiges, physiologisch unbedenkliches Anion bzw. Kation, bedeutet, in einem Mittel zur Reparatur, Stärkung, Restrukturierung und zum Schutz vor mechanischen und chemischen Schädigungen von Keratin

20

enthaltendem Material.

25

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen gemäß Formeln (I) und/oder (II) synthetischen oder natürlichen Ursprungs ist.

30

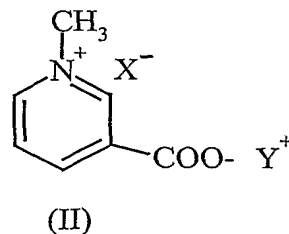
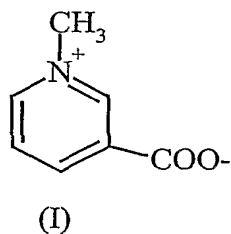
3. Verwendung nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen gemäß Formeln (I) und/oder (II) als Bestandteil eines natürlicher Pflanzenextrakts vorliegen.

35

4. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass der Wirkstoff in seiner reinen, betainischen Form oder als Salz als Verbindung gemäß Formel (II) vorliegt.

5. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  $X^-$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Formiat, Tartrat, Oxalat, Aspartat, Glutamat, Acetat, Citrat oder auch anorganischen Resten wie Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Phosphat, Mono- oder Dihydrogenphosphat, Hydroxid, Carbonat, Nitrat und dass  $Y^-$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Protonen, Alkalimetallen, vorzugsweise Lithium, Natrium, Kalium, Erdalkalimetallen, vorzugsweise Calcium und Magnesium, Nebengruppenmetallen, vorzugsweise Aluminium, Eisen, Zink, Kupfer, Mangan, Silber, Ammoniumgruppen oder primären, sekundären, tertiären oder quaternären Aminen, Hydraziden oder Hydroxylammoniumgruppen.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 bei strapaziertem und/oder geschädigtem Keratin enthaltenden Material.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel vor, während oder nach einer Exposition des Keratin enthaltenden Materials mit chemischen und/oder physikalischen Noxen mit dem Keratin enthaltenden Material in Kontakt gebracht wird.
8. Verwendung nach Ansprüchen 1 bis 7 in einem Vorbehandlungsmittel vor einer chemischen und/oder physikalischen Behandlung von Keratin enthaltendem Material.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Verhütung oder Verminderung von Schädigungen der inneren Struktur oder zur Reparatur (Restrukturierung) von Keratin enthaltendem Material.
10. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die chemische Behandlung eine Färbung, Tönung, Bleichung oder eine Dauerverformung umfasst.
11. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Keratin enthaltende Material aus Hautanhangsgebilden besteht.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Hautanhangsgebilde keratinische Fasern sind.
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur kosmetischen  
5 Behandlung von empfindlichen, brüchigen und/oder feinen keratinischen Fasern.
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, dass die keratinischen Fasern menschliche Haare sind.
- 10 15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen gemäß Formeln (I) und/oder (II) in einer Menge von 0,001 bis 30,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge, in dem Mittel enthalten sind.
- 15 16. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen gemäß Formeln (I) und (II) in einer Menge von 0,05 bis 10,0 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge, in dem Mittel enthalten sind.
- 20 17. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel als wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung, Emulsion, Schaum, Creme oder Gel vorliegt.
- 25 18. Verfahren zur Reparatur, Stärkung, Restrukturierung und zum Schutz vor mechanischen und chemischen Schädigungen von Keratin enthaltenden Material, dadurch gekennzeichnet, dass ein Mittel mit einem Gehalt an einer Verbindung gemäß Formeln (I) und/oder (II)

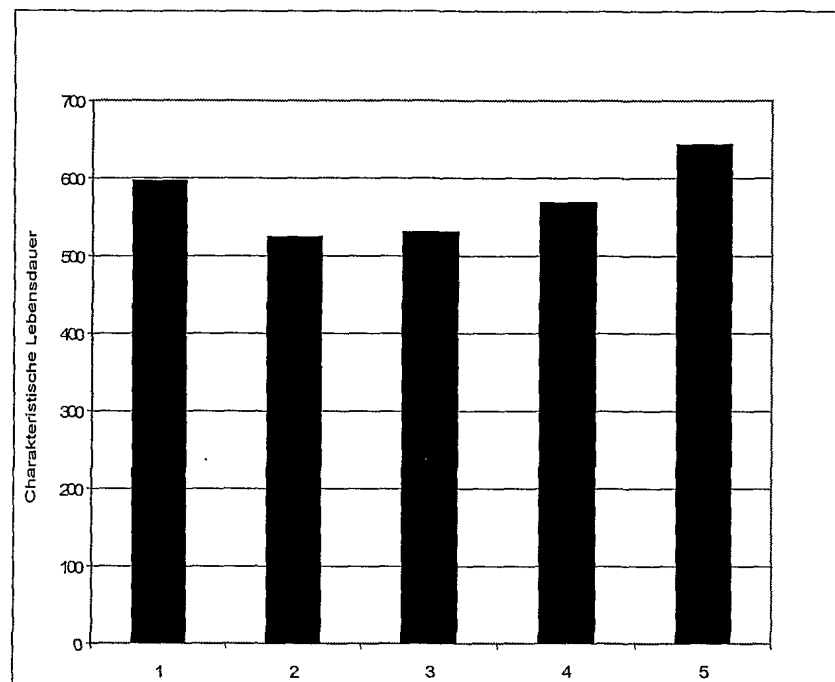


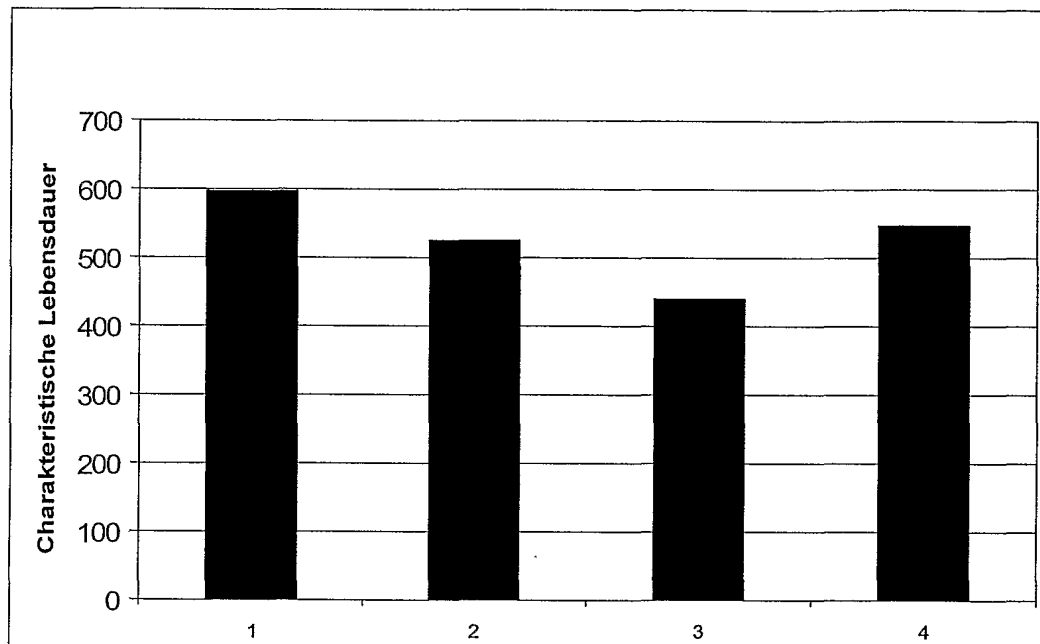
einschließlich seiner Salze, wobei  $X^-$  bzw.  $Y^+$  ein beliebiges anorganisches oder organisches, ein- oder mehrwertiges, physiologisch unbedenkliches Anion bzw. Kation, bedeutet, oder in Form eines Pflanzenextraktes, für eine Dauer von 1 bis 60 Minuten bei einer Temperatur zwischen 10 °C und 70 °C mit dem Keratin enthaltenden Material in Kontakt gebracht und gegebenenfalls anschließend ausgespült wird.

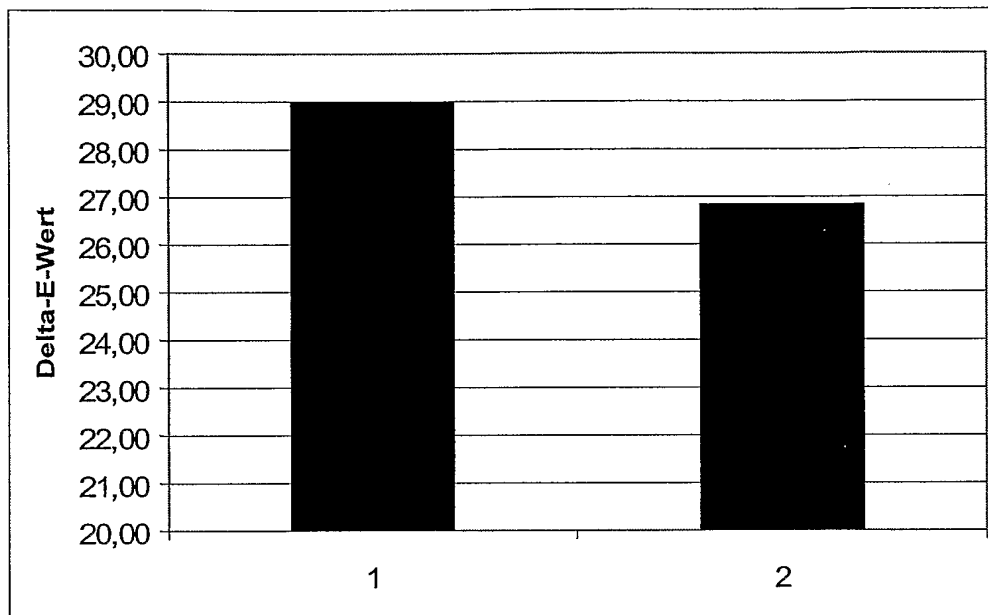
5

10



**1/3*****Fig.1***

**2/3*****Fig.2***

**3/3*****Fig.3***

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/001442

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/40559 A (TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ; GEBICKI, JERZY; SYSA-JEDRZEJOWSKA, ANNA;) 13 July 2000 (2000-07-13) claims 1-4,6,14,20 -----	1-18
X	WO 90/12560 A (STUECKLER, ERWIN) 1 November 1990 (1990-11-01) page 10, lines 5-7; claims 1-12 -----	1-18
X	DE 39 15 535 A1 (MAI, JUTTA; MAI, HEINZ, 7700 SINGEN, DE) 15 November 1990 (1990-11-15) the whole document -----	1-18
X	EP 0 289 639 A (MAI, JUTTA; MAI, HEINZ) 9 November 1988 (1988-11-09) the whole document -----	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 May 2005

Date of mailing of the international search report

17/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lindner, A

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/EP2005/001442

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☒ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:  
  
Although claims 1-18 relate to a method for treatment of the human or animal body, the search was carried out on the basis of the alleged effects of the composition.
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001442

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0040559	A	13-07-2000	PL 330768 A1 17-07-2000
		AT 292117 T	15-04-2005
		AU 1792700 A	24-07-2000
		CZ 20012450 A3	16-10-2002
		DE 60019086 D1	04-05-2005
		EP 1147086 A1	24-10-2001
		HU 0104963 A2	29-04-2002
		WO 0040559 A1	13-07-2000
		PL 350327 A1	02-12-2002
		RU 2199319 C1	27-02-2003
		SK 9512001 A3	03-12-2001
WO 9012560	A	01-11-1990	AT 91230 T 15-07-1993
		AU 5425590 A	16-11-1990
		CA 2051813 C	12-12-1995
		DD 298349 A5	20-02-1992
		DE 4012148 A1	31-10-1990
		WO 9012560 A2	01-11-1990
		DE 59001925 D1	12-08-1993
		DK 469007 T3	03-01-1994
		EP 0469007 A1	05-02-1992
		ES 2058909 T3	01-11-1994
		JP 4506654 T	19-11-1992
		NO 914118 A	18-10-1991
		PT 93813 A ,B	20-11-1990
		US 5133958 A	28-07-1992
DE 3915535	A1	15-11-1990	NONE
EP 0289639	A	09-11-1988	HU 51128 A2 28-04-1990
		EP 0289639 A1	09-11-1988
		AT 66138 T	15-08-1991
		AU 613622 B2	08-08-1991
		AU 1580588 A	10-11-1988
		CN 1041878 A	09-05-1990
		DD 273379 A5	15-11-1989
		DE 3603601 A1	13-08-1987
		DE 3772199 D1	19-09-1991
		DK 251088 A	08-11-1988
		ES 2023848 T5	16-02-1997
		FI 881723 A	08-11-1988
		GR 3002846 T3	25-01-1993
		IL 85981 A	16-02-1992
		JP 63297316 A	05-12-1988
		NO 881607 A	08-11-1988
		NZ 226001 A	26-03-1991
		PL 274527 A1	02-04-1990
		PT 87437 A ,B	31-05-1989
		YU 167688 A1	31-08-1991

## INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001442

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 A61K7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RESEARCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/40559 A (TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ; GEBICKI, JERZY; SYSA-JEDRZEJOWSKA, ANNA;) 13. Juli 2000 (2000-07-13) Ansprüche 1-4,6,14,20 -----	1-18
X	WO 90/12560 A (STUECKLER, ERWIN) 1. November 1990 (1990-11-01) Seite 10, Zeilen 5-7; Ansprüche 1-12 -----	1-18
X	DE 39 15 535 A1 (MAI, JUTTA; MAI, HEINZ, 7700 SINGEN, DE) 15. November 1990 (1990-11-15) das ganze Dokument -----	1-18
X	EP 0 289 639 A (MAI, JUTTA; MAI, HEINZ) 9. November 1988 (1988-11-09) das ganze Dokument -----	1-18



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

<sup>A\*</sup> Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

<sup>E\*</sup> älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

<sup>L\*</sup> Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

<sup>O\*</sup> Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

<sup>P\*</sup> Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

<sup>T\*</sup> Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

<sup>X\*</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

<sup>Y\*</sup> Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

<sup>&\*</sup> Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Mai 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lindner, A

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/001442

### Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☒ Ansprüche Nr. —  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich  
Obwohl die Ansprüche 1-18 sich auf ein Verfahren zur Behandlung des menschlichen/tierischen Körpers beziehen, wurde die Recherche durchgeführt und gründete sich auf die angeführten Wirkungen der Zusammensetzung.
2. ☐ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

### Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

#### Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001442

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0040559	A	13-07-2000	PL 330768 A1 17-07-2000
			AT 292117 T 15-04-2005
			AU 1792700 A 24-07-2000
			CZ 20012450 A3 16-10-2002
			DE 60019086 D1 04-05-2005
			EP 1147086 A1 24-10-2001
			HU 0104963 A2 29-04-2002
			WO 0040559 A1 13-07-2000
			PL 350327 A1 02-12-2002
			RU 2199319 C1 27-02-2003
			SK 9512001 A3 03-12-2001
WO 9012560	A	01-11-1990	AT 91230 T 15-07-1993
			AU 5425590 A 16-11-1990
			CA 2051813 C 12-12-1995
			DD 298349 A5 20-02-1992
			DE 4012148 A1 31-10-1990
			WO 9012560 A2 01-11-1990
			DE 59001925 D1 12-08-1993
			DK 469007 T3 03-01-1994
			EP 0469007 A1 05-02-1992
			ES 2058909 T3 01-11-1994
			JP 4506654 T 19-11-1992
			NO 914118 A 18-10-1991
			PT 93813 A ,B 20-11-1990
			US 5133958 A 28-07-1992
DE 3915535	A1	15-11-1990	KEINE
EP 0289639	A	09-11-1988	HU 51128 A2 28-04-1990
			EP 0289639 A1 09-11-1988
			AT 66138 T 15-08-1991
			AU 613622 B2 08-08-1991
			AU 1580588 A 10-11-1988
			CN 1041878 A 09-05-1990
			DD 273379 A5 15-11-1989
			DE 3603601 A1 13-08-1987
			DE 3772199 D1 19-09-1991
			DK 251088 A 08-11-1988
			ES 2023848 T5 16-02-1997
			FI 881723 A 08-11-1988
			GR 3002846 T3 25-01-1993
			IL 85981 A 16-02-1992
			JP 63297316 A 05-12-1988
			NO 881607 A 08-11-1988
			NZ 226001 A 26-03-1991
			PL 274527 A1 02-04-1990
			PT 87437 A ,B 31-05-1989
			YU 167688 A1 31-08-1991